

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264984

(43) 公開日 平成11年(1999)9月28日

(51) Int.Cl.⁶

G 02 F 1/1337
C 08 L 79/08

識別記号

5 2 5

F I

G 02 F 1/1337
C 08 L 79/08

5 2 5

A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21) 出願番号

特願平10-68196

(22) 出願日

平成10年(1998)3月18日

(71) 出願人 000002141

住友ペークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 江口 敏正

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ペークライト株式会社内

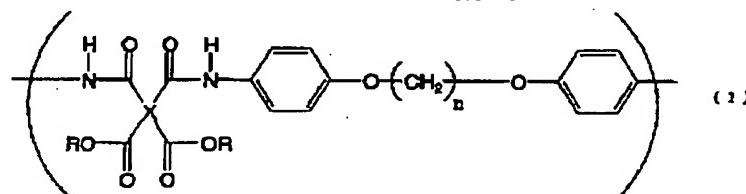
(54) 【発明の名称】 液晶配向剤

(57) 【要約】

【課題】 焼成温度が200℃未満の低温の場合でも、優れた液晶配向性、電気特性を示し、従来より表示不良が発生しにくい液晶ディスプレイを製造できる液晶配向剤を提供する。

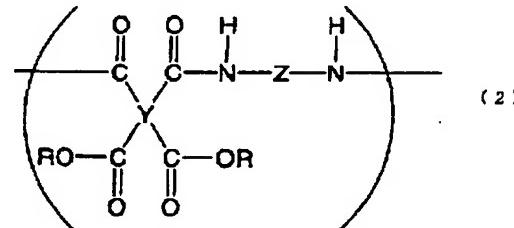
【解決手段】 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体と一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を必須成分とする液晶配向剤。

(化1)



(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル基、nは4以上16以下の数を表す。)

(化2)

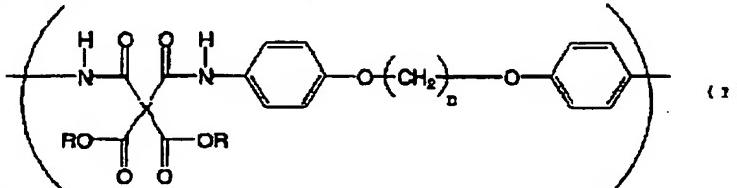


(式中、Yは4価の脂肪族基を、Zは2価の芳香族基を、RはHまたはアルキル基を表す。)

1

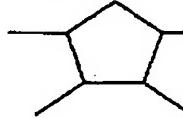
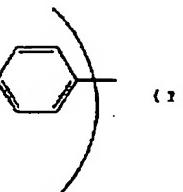
[特許請求の範囲]

[請求項1] 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体と一般式(2)で表される繰り

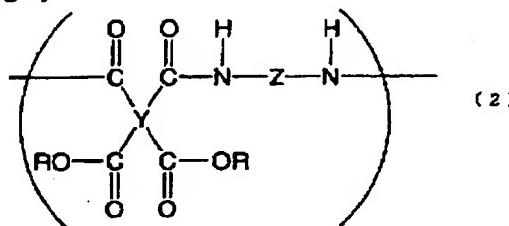


(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル基、nは4以上16以下の数を表す。)

[化1]



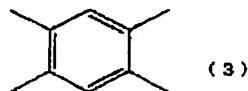
[化2]



(式中、Yは4価の脂肪族基を表し、Zは2価の芳香族基を、RはHまたはアルキル基を表す。)

[請求項2] 一般式(1)中のXが式(3)および/または式(4)である請求項1記載の液晶配向剤。

[化3]



[化4]



[請求項3] 一般式(2)中のYが式(5)～式(10)から選ばれる構造である請求項1又は2記載の液晶配向剤。

[化5]



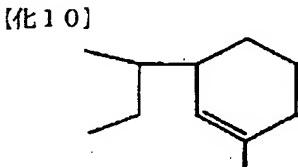
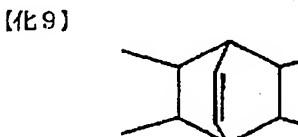
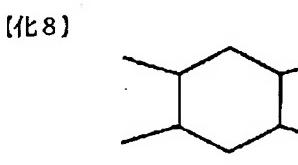
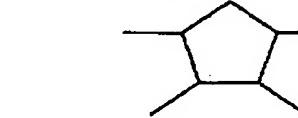
[化6]



[化7]

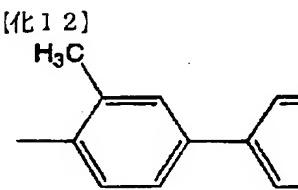
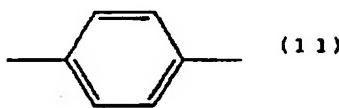
返し単位を有するポリイミド前駆体を必須成分とする液晶配向剤。

[化1]



[請求項4] 一般式(2)中のZが式(11)～(14)から選ばれる構造である請求項1、2又は3記載の液晶配向剤。

[化11]



[化13]

性などがあげられる。さらに近年では、プロセスの低温化に対応し、200°C未満の焼成温度でも従来と同等以上の上記の特性が得られることが要求されている。

【0004】従来の液晶配向剤としては芳香族ポリアミド酸、脂肪族ポリアミド酸、脂肪族可溶性ポリイミドがあるが、芳香族ポリアミド酸系配向剤は一般に電圧保持率など液晶ディスプレイとしての電気特性が悪く、脂肪族ポリアミド酸系配向剤は液晶の配向性に劣り、脂肪族可溶性ポリイミドは基板への密着性が低くラビング時に塗膜の剥がれが起きやすいといった問題がある。さらに従来の配向剤においては、最近開発された低しきい値電圧のネマティック液晶や、強誘電液晶、反強誘電液晶に対して使用した場合、長期間使用すると、表示ムラや残像等の表示不良が発生するという問題が起っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、焼成温度が200°C未満の低温の場合でも、優れた液晶配向性、電気特性を示し、従来より表示不良が発生しにくい液晶ディスプレイを製造できる液晶配向剤を提供するものである。

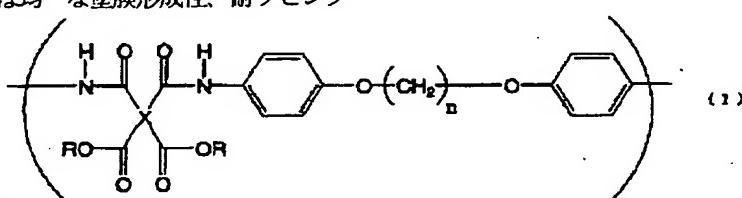
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体と一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を必須成分とする液晶配向剤

【0007】

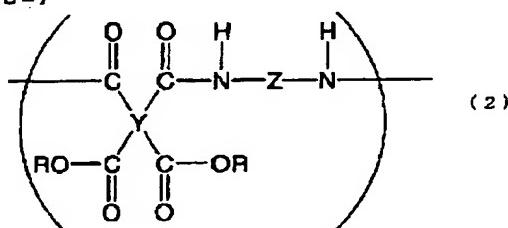
【化1】



(式中、Xは4価の有機基を表し、RはHまたはアルキル基、nは4以上16以下の数を表す。)

【0008】

【化2】

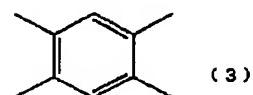


【0009】(式中、Yは4価の脂肪族基を、乙は2価の芳香族基を、RはHまたはアルキル基を表す。)であり、

2. 一般式(1)中のXが式(3)および/または式(4)である前記のポリイミド前駆体組成物

【0010】

【化3】



40 【化4】



【0011】であり、

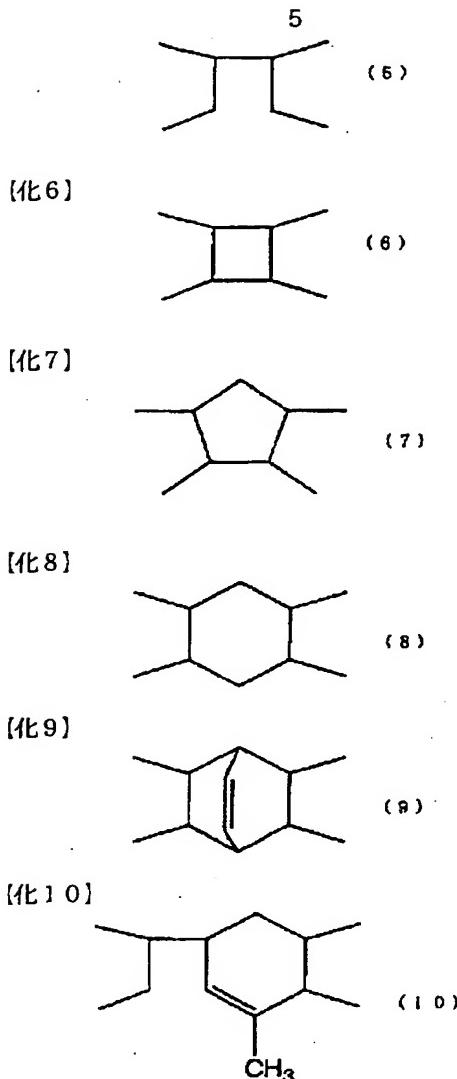
3. 一般式(2)中のYが式(5)～式(10)から選ばれる構造である前記の液晶配向剤

【0012】

【化5】

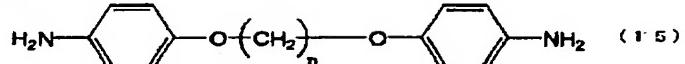
(4)

特開平11-264984



【0013】であり、

4. 一般式(2)中のZが式(11)～(14)から選



(式中、nは4以上16以下の数を表す。)

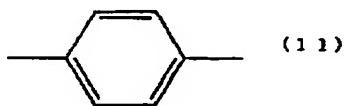
【0017】一般式(15)において式中のnは4以上16以下であることが必要であり、nが4以下であると良好な配向性が得られない場合があり16を越えても良好な配向性が得られにくくなる。

【0018】テトラカルボン酸二無水物として好ましいものの例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ブantanテトラカルボン酸二無水物、シクロブantanテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物。

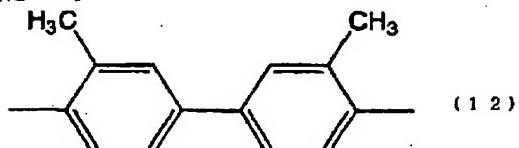
ばれる構造である前記の液晶配向剤である。

【0014】

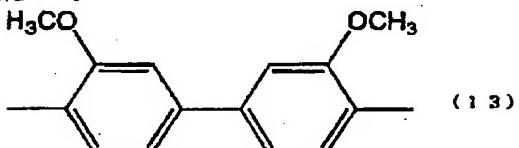
【化11】



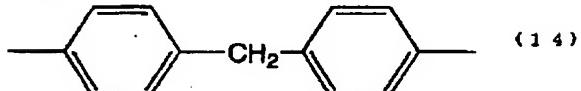
【化12】



【化13】



【化14】



【0015】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)で表されるポリイミド前駆体組成物は、極性有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物またはそのハーフアルキルエステルと一般式(15)で表されるジアミンを反応させることにより得ることが出来る。

【0016】

【化15】

物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルール)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロヘキサメチル酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等であるが、これらに限定されるものではない。また、これらの2種以上を同時に用いてもかまわない。これらのうち、ピロメリット酸二無水物および/またはシクロブantanテトラカルボン酸二無水物を用いた場合が特に良好である。

【0019】一般式(1)中のRをアルキル基とする場合には、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-

プロパノール等のアルコールとテトラカルボン酸二無水物を反応させてテトラカルボン酸ジエステルとした後ジアミンと脱水縮合するか、アルコールとポリアミド酸を脱水縮合させて得ることができる。

【0020】本発明の一般式(1)で表される構造を含むポリイミド前駆体は、一般式(1)で表される構造の効果を損なわない範囲で他のジアミンを原料に用いてもかまわない。例を挙げると、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノ-p-キシレン、3,3'-ジメチルベンジシン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン等である。また、これらを2種類以上同時に用いることも可能である。

【0023】本発明に使用されるポリイミド前駆体を合成する際に用いる反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クレゾール、 γ -ブチロラクトン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】液晶配向剤を調製するにあたっては、上述のような方法によって得られた一般式(1)で表される構造を含むポリイミド前駆体と一般式(2)で表される構造を含むポリイミド前駆体を液晶配向膜としての要求特性に応じて所定の割合で混合するが、その際、液晶配向性、電気特性の観点から、一般式(2)で表される構造を含むポリイミド前駆体が、全ポリイミド前駆体のうち30重量%以上95重量%以下とすることが好ましい。

【0025】樹脂成分の濃度は1%以上10%以下であることが好ましく、溶剤成分としては反応溶媒として挙げた極性溶媒や、これらとブチルセロソルブ、エチルカルビトール、プロピレングリコールモノ- α -ブチルエーテル、ブロピレングリコールジアセテート、ブロピレングリコールモノ- α -ブチルエーテルアセテート等の混合溶剤等を用いることができる。

【0026】本発明の液晶配向剤を用いて配向膜を形成する方法として、以下のような例が挙げられる。まず、透明電極が設けられた基板の透明電極側に本発明の液晶配向剤をフレキソ印刷、スピンドル等の方法で塗布し、130~250°Cの温度で焼成し、塗膜を形成する。その後ラビング等の配向処理を行い、必要により洗浄および乾燥を行って配向膜とする。

【0027】
【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらによって何ら限定されるものではない。

【0028】(合成例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン27.23g(0.10モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)300g中に溶解させる。原料投入口からピロメリット酸二無水物21.81g(0.10モル)を投入した後、系の温度を10°Cに保ち窒素流入下攪拌を行いながら5時間攪拌を続けた。

【0029】系の温度を室温に戻し、ポリアミド酸のNMP溶液を得

た。この溶液をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈し、ポリイミド前駆体(1)の溶液を得た。

[0029] (合成例2) 温度計、攪拌機、滴下ロート、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.61g (0.10モル) をNMP300g中に分散させる。滴下ロート中に、NMP100g、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン12.62g (0.05モル) を均一に溶解させる。系の温度を10°Cに保ちながら窒素流入下攪拌を行いながら滴下ロート中の溶液を全量滴下し、3時間攪拌を続けた。続いて、滴下ロートをはずし、1,6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン15.02g (0.05モル) を投入し系の温度を10°Cに保ちながら5時間攪拌を続けた。系の温度を室温に戻し、ポリアミド酸のNMP溶液を得た。この溶液をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈し、ポリイミド前駆体(2)の溶液を得た。

[0030] (合成例3) 温度計、攪拌機、滴下ロート、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.61g (0.10モル) 、メタノール6.41g (0.20モル) をNMP200g中に溶解させる。滴下ロートからビリジン15.82g (0.20モル) を滴下し25°Cで16時間反応を進めた。別の滴下ロート中にジシクロヘキシルカルボジイミド41.27g (0.20モル) をNMP100gに溶解し、これを取り付けて系中に滴下した。滴下後、1,8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン32.85g (0.10モル) を投入し、25°Cで5時間攪拌を続けた。得られたけん渦液を濾過してジシクロヘキシルカルボジウレアを取り除き、ポリアミド酸メチルエステルのNMP溶液を得た。この溶液をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈し、ポリイミド前駆体(3)の溶液を得た。

[0031] (合成例4) ピロメリット酸二無水物21.81g (0.10モル) を3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42g (0.10モル) にかえた以外は合成例1と同様に行い、ポリイミド前駆体(4)の溶液を得た。

[0032] (合成例5) 温度計、攪拌機、原料仕込み口および窒素導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.10モル) 、NMP200gを入れ乾燥窒素流入下攪拌した。系の温度を20°Cに保ちながら、原料仕込み口より3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.03g (0.10モル) を投入し、5時間攪拌、反応を続けた。系の温度を室温に戻し、ポリアミド酸のNMP溶液を得た。この溶液をNMPとブチルセロソルブにより、樹脂成分の濃度が5%、NMPとブチルセロソルブの比率が8:2になるように希釈し、ポリイミド前駆体(5)の溶液を得た。

ルブの比率が8:2になるように希釈し、ポリイミド前駆体(A)の溶液を得た。

[0033] (合成例6) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.10モル) を4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.10モル) に、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.03g (0.10モル) をブタンテトラカルボン酸二無水物19.81g (0.10モル) にかえた以外は合成例5と同様に行い、ポリイミド前駆体(B)の溶液を得た。

[0034] (合成例7) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.10モル) をp-フェニレンジアミン108.14g (0.10モル) に、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.03g (0.10モル) を5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物26.42g (0.10モル) にかえた以外は合成例5と同様に行い、ポリイミド前駆体(C)の溶液を得た。

[0035] (合成例8) 1,8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン32.85g (0.10モル) を3,3'-ジメチルベンジジン21.23g (0.10モル) にかえた以外は合成例3と同様に行い、ポリイミド前駆体(D)の溶液を得た。

[0036] (合成例9) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.1モル) を3,3'-ジメトキシベンジジン24.43g (0.10モル) に、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.03g (0.10モル) をブタンテトラカルボン酸二無水物19.81g (0.10モル) にかえた以外は合成例5と同様に行い、ポリイミド前駆体(E)の溶液を得た。

[0037] (実施例1) 合成例1で得たポリイミド前駆体(1)の溶液と合成例(4)で得たポリイミド前駆体(A)の溶液を重量比で25対75になるように混合し、ボアサイズ0.5μmのPTFE製メンブランフィルターで濾過して液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピッナーにより塗布し、180°Cで1時間焼成し、厚さ約500オングストロームの塗膜を形成させた。引き続き塗膜面をラビングマシンによりラビングした。ラビング後の塗膜面を顕微鏡により観察したところ、剥離は観られなかった。2枚の基板を5μmのギャップで貼り合わせ、液晶(メルク社製ZLI-5081)を注入してTN液晶セルを作製した。液晶の配向性を偏光顕微鏡により観察したところ全面にわたり均一であり、150°Cの恒温槽中に240時間放置した後でも変化はしていなかった。セルの電気特性として電圧保持率を評価したところ、熱処理前では99.4%であり、150°C240時間処理後でも98.8%であった。

[0038] (実施例2~7) 用いるポリイミド前駆体組成物を変えた以外は実施例1と同様にして、ラビング後の塗膜面の観察、150°C240時間放置後の液晶の配向性と電圧保持率を評価し、表1に示す結果を得た。

〔表1〕

| | (ア) | (イ) | (ア) : (イ) (重量比) | ラビング 後の剥離 の有無 | 150°C 240時間 処理後の液晶 の配向性 | 150°C 240時間 処理後の電圧 保持率 (%) |
|-------|-----|-----|--------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 実施例 2 | (2) | (B) | 20:80 | 無し | 良好 | 99.1 |
| 実施例 3 | (2) | (C) | 40:60 | 無し | 良好 | 99.3 |
| 実施例 4 | (3) | (D) | 30:70 | 無し | 良好 | 99.4 |
| 実施例 5 | (4) | (E) | 30:70 | 無し | 良好 | 98.7 |
| 実施例 6 | (1) | (B) | 15:85 | 無し | 良好 | 99.1 |
| 実施例 7 | (4) | (A) | 30:70 | 無し | 良好 | 98.5 |

(ア) : 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体

(合成例(1)～合成例(4)で得たもの)

(イ) : 一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体

(合成例(5)～(9)で得たもの)

[0040] (比較例1) 合成例1で得たポリイミド前駆体組成物を、ボアサイズ0.5μmのPTFE製メンブランフィルターで濾過して液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピナナーにより塗布し、180°Cで1時間焼成し、厚さ約500オングストロームの塗膜を形成させた。引き続き塗膜面をラビングマシーンによりラビングした。ラビング後の塗膜面を顕微鏡により観察したところ、剥離は観られなかつた。2枚の基板を5μmのギャップで貼り合わせ、液晶(メルク社製ZLI-5081)を注入してTN液晶セルを作製した。液晶の配向性を偏光顕微鏡により観察したところ全面にわたり均一であり、150°Cで240時間処理した後でも変化はしていなかつた。セルの電気特性として電圧保持率を評価したところ、熱処理前では98.8%であり良好であったが、150°C240時間処理後では86.7%に低下した。

[0041] (比較例2) 合成例4で得たポリイミド前駆体組成物(A)を、ボアサイズ0.5μmのPTFE製メンブランフィルターで濾過して液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピナナーにより塗布し、180°Cで1時間焼成し、厚さ約500オングストロームの塗膜を形成させた。引き続き塗膜面をラビングマシーンによりラビングした。ラビング後の塗膜面を顕微鏡により観察したところ、剥離は観られなかつた。2枚の基板を5μmのギャップで貼り合わせ、液晶(メルク社製ZLI-5081)を注入してTN液晶セルを

作製した。液晶の配向性を偏光顕微鏡により観察したところ、液晶の配向均一性が悪く、明暗のコントラストにムラが生じていた。

[0042] (比較例3) 温度計、攪拌機、原料仕込み口および窒素導入管を備えた4つロセパラブルフラスコに、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン27.23g(0.10モル)、NMP 150gを入れ乾燥窒素流入下攪拌した。系の温度を20°Cに保ちながら、原料仕込み口より2,3-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物30.03g(0.1モル)を投入し、5時間攪拌、反応を続けた。続いて系にトルエン60gを加え、滴下ロートを取り外して代わりにディーンスターーチ還流冷却管を取り付けて系の温度を上昇させる。トルエンを還流させ脱水・イミド化反応を行い、水分の発生が終了したら系の温度を室温に戻し、20倍量のメタノール中に滴下してポリイミドの固体分を回収する。次に、固体分を真空乾燥機により24時間乾燥したのち、樹脂成分の濃度が5%になるようにγ-ブチロラクトンに溶解した。このポリイミド組成物を、ボアサイズ0.5μmのPTFE製メンブランフィルターで濾過して液晶配向剤とした。この液晶配向剤を透明電極付きガラス基板の透明電極面にスピナナーにより塗布し、180°Cで1時間焼成し、厚さ約500オングストロームの塗膜を形成させた。引き続き塗膜面をラビングマシーンによりラビングした。ラビングによる剥離が観られた。

【0043】実施例1～7ではいずれも良好な結果が得られている。

【0044】比較例1では、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体のみであるため、高温放置による電圧保持率の低下が大きく良好でなかった。

【0045】比較例2では、一般式(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体のみであるため良好な液晶の配向性が得られなかつた。

【0046】比較例3では、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド前駆体を溶液中でイミド化を行って得たポリイミドを液晶配向剤に用いた所、ラビングの際に剥離を発生した。

【0047】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤は、低温の加工温度でも良好な特性の液晶配向膜を得ることができ、種々の液晶ディスプレイに好適に用いられる。